

清香木姜子的化学成分

肖 勇^{1,2}, 赵静峰¹, 羊晓东¹, 黄 荣¹, 李 良¹

(1 云南大学药学院, 云南大学生物制药创新人才培养基地, 云南 昆明 650091;

2 云南省化工研究院, 云南 昆明 650228)

摘要: 从清香木姜子 (*Litsea euosma* W. W. Smith) 的枝叶中分离得到 1 个新化合物—吡喃酮衍生物 (1) 以及 3 个已知化合物: 阿魏酸酯衍生物 (2), 6-氧-棕榈酰-β-胡萝卜甙 (3) 和葡萄糖 (4)。经波谱学鉴定新化合物 吡喃酮衍生物的结构为: 5-羟基-6-甲基-3-(10-十一烯基)-5, 6-二氢吡喃-2-酮。

关键词: 清香木姜子; 樟科; 吡喃酮

中图分类号: Q 946

文献标识码: A

文章编号: 0253-2700(2005)06-0695-03

Chemical Constituents of *Litsea euosma*

XIAO Yong^{1,2}, ZHAO Jing-Feng¹, YANG Xiao-Dong¹, HUANG Rong¹, LI Liang^{1**}

(1 School of Pharmacy, Center for Advanced Studies of Medicinal and Organic Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091, China; 2 Yunnan Research Institute of Chemical Industry, Kunming 650228, China)

Abstract: Chemical investigation on the leaves and twigs of *Litsea euosma* W. W. Smith (Lauraceae) led to the isolation of a new compound named a derivative of -pyranone (1) together with three known compounds, a derivative of ferulic acidic ester (2), 6-*O*-palmitoyl-β-sitosteryl-D-glucoside (3) and glucose (4). The structure of the new compound is elucidated as 5-hydroxy-6-methyl-3-(undec-10-enyl)-5, 6-dihydropyran-2-one based on its spectroscopic analysis.

Key words: *Litsea euosma*; Lauraceae; -pyranone

清香木姜子 (*Litsea euosma* W. W. Smith) 系樟科 (Lauraceae) 木姜子属植物, 主要分布于热带及亚热带亚洲地区, 民间用于治疗胃寒腹痛、水肿及风湿关节痛 (李锡文, 1995)。清香木姜子的化学成分至今未见报道, 为研究其活性成分, 我们对采自云南西双版纳州的该植物进行了化学成分研究, 从中分离鉴定了 4 个化合物, 经 IR, UV, MS, NMR 鉴定其结构为: 5-hydroxy-6-methyl-3-(undec-10-enyl)-5, 6-dihydropyran-2-one (1), a derivative of ferulic acidic ester (2), 6-*O*-palmitoyl-β-sitosteryl-D-glucoside (3) 和葡萄糖 (glucose, 4)。其中 1 为新化合物, 本文详细报道其分离和结构鉴定。

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目 (2005B0001Q); 云南大学自然科学基金资助项目 (2003Q010A)

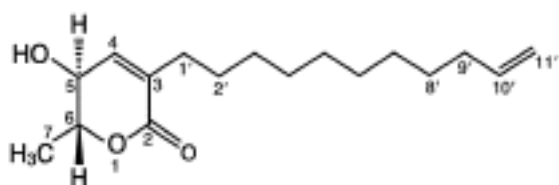
通讯联系人 To whom correspondence should be addressed. Tel: 86-871-5031119; Fax: 86-871-5035538

E-mail: liliang5758@sina.com

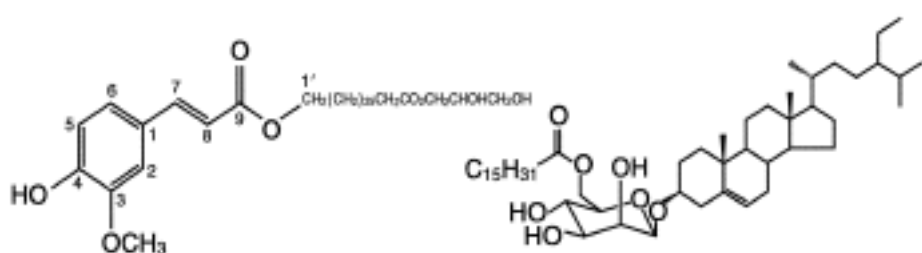
收稿日期: 2005-05-13, 2005-07-01 接受发表

作者简介: 肖勇 (1973-) 男, 湖南人, 硕士, 工程师, 主要从事天然产物化学的研究。

化合物 1, 无色油状液体。质谱中的分子离子峰 m/z : 280 并结合 ^{13}C NMR 和 DEPT 推定其分子式为: $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3$; IR 中 3446, 1742, 1686 cm^{-1} 的吸收峰, 说明化合物 1 分子中有羟基和共轭羰基存在。 ^1H NMR (ppm, CDCl_3) 和 ^1H - ^1H COSY 谱显示 4.97 (2H, m) 与 5.81 (1H, m) 相关, 可推断分子结构中含有 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基团, 同时在 1.28 有裂分不十分明显的强宽峰 (14 个氢), 表明该化合物有一连串 7 个亚甲基, 这也可根据其 EI-MS 谱中的碎片离子峰得到证实: $239 [\text{M}-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)]^+$, $239 \sim 211 (239-2 \times \text{CH}_2)$, $211 \sim 141 (211-5 \times \text{CH}_2)$, 所以该化合物的分子结构中必存在如下片段: $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。除此之外, 该化合物的 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱还显示有 1 个甲基 (21.3), 3 个次甲基 (150.2, 73.9, 84.0) 和 2 个季碳 (170.9, 130.9), 很明显, 170.9, 130.9 和 150.2 归属于共轭羰基的 3 个碳原子, 73.9 和 84.0 一个连羟基, 另一个连甲基和氧原子, 再根据该化合物的不饱和度为 4, 可以确定它们之间形成了一个六元杂环, 正符合 -吡喃酮的骨架 (Cav-alheiro and Yoshida, 2000)。在 HMBC 谱上, ^1H 4.56 (H-5) 与 ^{13}C 21.3 (C-7) 相关及 ^1H 1.35



5-hydroxy-6-methyl-3-(undec-10-enyl)-5,6-dihydropyran-2-one (1)



a derivative of ferulic acid ester (2)

6-O-palmitoyl- β -sitosterol-D-glucoside (3)

(H-7) 与 ^{13}C 73.9 (C-5) 相关可知甲基必连在 C-6 (84.0) 上, 同时, ^1H 2.40 (H-1) 与 ^{13}C 150.2 (C-4) 和 ^{13}C 170.9 (C-2) 相关可知, C-1 与 C-3 相连。在 ROESY 谱上, ^1H 4.56 (H-5) 与 ^1H 4.51 (H-6) 没有相关点, 因此, C-5 和 C-6 的相对构型也可以得到确定。最后, 化合物 1 的结构被鉴定为: 5-羟基-6-甲基-3-(10-十一烯基)-5, 6-二氢吡喃-2-酮, 为一新化合物。

实验部分

熔点用 XT-4 显微熔点仪测定, 温度未校正; 质谱用 VG Autospec-3000 型质谱仪测定; 核磁共振谱用 Bruker DRX 500 MHz 和 Bruker AV 300 MHz 超导核磁共振仪测定; 紫外光谱用 UV-2401PC 测定; 红外光谱用 Bio-Rad Win-IR 测定; 旋光用 Jasco-20 测定; 薄层层析、柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂出品。

清香木姜子枝叶于 2003 年 4 月采自云南西双版纳州 (云南大学胡志浩教授鉴定), 样品干燥粉碎后 (8 kg) 用 90% 的工业乙醇冷浸提取 4 次 ($4 \times 20\text{ L}$), 合并提取液, 减压浓缩得粗提物。将粗提物悬溶于水中, 分别以乙醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 得到乙醚部分 A 约 70 g, 乙酸乙酯部分 B 约 20 g, 正丁醇部分 C 约 80 g。

乙醚部分 A (70 g), 拌 100~200 目硅胶 100 g, 阴干后进行干柱层析 (100~200 目硅胶 600 g), 氯仿乙酸乙酯 (1 0~0 1) 梯度洗脱, 合并相同组分, 得 10 个部分: A-1~A-10。A-7 (7 g) 为氯仿乙酸乙酯 (5 1) 部分, 以氯仿乙酸乙酯 (10 1) 为洗脱剂进行硅胶柱层析, 反复纯化得化合物 1 (5 mg), A-8 (13 g) 为氯仿乙酸乙酯 (1 1) 部分, 以氯仿甲醇 (150 1) 为洗脱剂反复柱层析, 得化合物 2 (150 mg), A-9 (1.1 g) 为氯仿乙酸乙酯 (1 2) 部分, 以氯仿甲醇 (40 1) 反复柱层析, 得化合物 3 (5 mg)。

正丁醇部分 C (80 g), 拌 100~200 目硅胶 100 g, 氯仿甲醇 (20 1~0 1) 梯度洗脱, 最后得 12 个部分: C-1~C-12。C-11 (13 g) 为氯仿甲醇 (2 1) 部分, 有结晶析出, 过滤后得化合物 4 (1 g)。

化合物 1, $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3$, 无色油状液体, $[\alpha]_D^{25} = +10.75^\circ (\text{CHCl}_3, c 0.002)$, IR (KBr) max cm^{-1} : 3446,

1742, 1686。UV (CHCl_3) λ_{max} : 268 nm。HR-EI-MS: ($[\text{M} + \text{Na}]^+$ found: m/z 303.1930, calcd: 303.1936)。EI-MS m/z (%): 280 ($[\text{M}]^+$, 43), 239 (13), 211 (18), 141 (47), 198 (69), 136 (80), 70 (100)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): 7.00 (1H, dt, $J=1.6, 7.9$ Hz, H-4), 4.56 (1H, dd, $J=1.6, 6.7$ Hz, H-5), 4.51 (1H, m, H-6), 1.35 (3H, d, $J=6.7$ Hz, H-7), 2.40 (2H, m, H-1), 1.28 (14H, br, H-2 ~ 8), 2.04 (2H, m, H-9), 5.81 (1H, m, H-10), 4.97 (2H, m, H-11)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): 170.9 (s, C-2), 130.9 (s, C-3), 150.2 (d, C-4), 73.9 (d, C-5), 84.0 (d, C-6), 21.3 (q, C-7), 31.3 (t, C-1), 30.0 ~ 30.7 (t, C-2 ~ 8), 35.4 (t, C-9), 140.8 (d, C-10), 115.7 (t, C-11)。

化合物 2, $\text{C}_{41}\text{H}_{70}\text{O}_8$, 白色固体 (MeOH), mp 168 ~ 170 ; EI-MS m/z (%): 177 (100), 193 (31), 571 (12), 599 (5); ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 7.03 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 6.90 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5), 7.07 (1H, dd, $J=1.8, 8.1$ Hz, H-6), 7.60 (1H, d, $J=16$ Hz, H-7), 6.28 (1H, d, $J=16$ Hz, H-8), 4.20 (4H, m, $2 \times \text{CH}_2\text{O-CO}$), 1.25 (br, $25 \times \text{CH}_2$), 2.35 (2H, m, CH_2CO), 3.93 (1H, m, CHOH), 3.69 (2H, d, $J=4.7$ Hz, CH_2OH), 3.94 (3H, s, OCH_3 -3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): 127.4 (s, C-1), 109.7 (d, C-2), 147.2 (s, C-3), 148.3 (s, C-4), 115.1 (d, C-5), 123.5 (d, C-6), 116.0 (d, C-7), 145.1 (d, C-8), 167.9 (s, C-9), 65.6 (t, C-1), 29.7 (t, $25 \times \text{CH}_2$), 34.6 (t, $\text{CH}_2\text{-CO}$), 174.8 (s, CO), 65.0 (t, $\text{CH}_2\text{O-CO}$), 70.7 (d, CHOH), 63.7 (t, CH_2OH), 56.3 (q, OMe -3)。以上波谱数据与文献 (Yohei and Kazuko, 1987) 报道一致。

化合物 3, $\text{C}_{51}\text{H}_{90}\text{O}_7$, 无色油状液体, EI-MS m/z (%): 255 (90), 397 (45), 413 (15)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): 3.56 (1H, m, H-3), 5.39 (1H, d, $J=4.5$ Hz, H-6), 1.01 (3H, s, H-18), 0.69 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-21), 4.41 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1), 3.36 ~ 3.59 (4H, m, H-2 ~ 5), 4.49 (1H, dd, $J=5, 12.5$ Hz, Ha-6), 4.30 (1H, d, $J=10$ Hz, Hb-6), 1.27 (br, $14 \times \text{CH}_2$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): 37.3 (t, C-1), 25.0 (t, C-2), 79.6 (d, C-3), 38.9 (t, C-4), 140.3 (s, C-5), 122.2 (d, C-6), 32.0 (t, C-7), 31.9 (d, C-8), 45.9 (d, C-9), 36.8 (s, C-10), 21.1 (t, C-11), 39.8 (t, C-12), 42.4 (s, C-13), 56.8 (d, C-14), 23.1 (t, C-15), 28.3 (t, C-16), 56.1 (d, C-17), 19.9 (q, C-18), 11.9 (q, C-19), 36.2 (d, C-20), 18.8 (q, C-21), 34.0 (t, C-22), 23.1 (t, C-23), 45.9 (d, C-24), 29.2 (d, C-25), 19.4 (q, C-26), 19.1 (q, C-27), 34.3 (t, C-28), 12.0 (q, C-29), 101.2 (d, C-1), 73.7 (d, C-2), 74.0 (d, C-3), 70.2 (d, C-4), 76.1 (d, C-5), 63.3 (t, C-6), 174.8 (s, CO), 29.4 (t, $14 \times \text{CH}_2$), 14.2 (q, CH_3)。以上波谱数据与文献 (Chang 等, 2000) 报道一致。

化合物 4, 与 D-葡萄糖标准品进行 TLC 对照, 在多种溶剂系统中 R_f 值一致, 且混合熔点不下降, 所以该化合物被确定为 D-葡萄糖。

致谢 文中化合物的 $[\alpha]_D^{25}$ 、EI-MS 和 HR-EI-MS 由中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室仪器组测定, 在此表示感谢。

〔参 考 文 献〕

- Li XW (李锡文), 1995. The origin and evolution of *Litsea* genera group in Lauraceae [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 17: 251—254
- Cavalheiro A, Yoshida M, 2000. 6-[-arylalkenyl]-5, 6-dihydro- -pyrones from *Cryptocarya moschata* (Lauraceae) [J]. *Phytochemistry*, 53: 811—819
- Yohei H, Kazuko K, 1987. Long chain esters of *Virola* species [J]. *Phytochemistry*, 26: 749—752
- Chang FR, Chen CY, Wu YC, et al, 2000. Chemical constituents from *Annona glabra* [J]. *Journal of the Chinese Chemical Society* (Taipei), 47: 913—920